

## 明 細 書

### ガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法

#### 発明の属する技術分野

[0001] 本発明は、プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜する製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] ガスバリア膜コーティングプラスチック容器は、例えば特許文献1に開示がある。ここでガスバリア膜として炭素膜、特にDLC(ダイヤモンドライクカーボン)膜をプラスチック容器の内表面に成膜している。

特許文献1:特開平8-53116号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明者らはガスバリア膜コーティングプラスチック容器について鋭意研究開発を重ねているが、成膜を行なう前のプラスチック容器の保管状態によって容器のガスバリア性が異なることがわかった。すなわち、プラスチック容器が吸湿している状態で成膜を行なうと容器のガスバリア性が低下することが分かった。

[0004] プラスチック容器は、プラスチックペレットからパリソン(プリフォーム)を形成し、ブロー成形により延伸されて成形される。プラスチック容器の成形直後の樹脂の水分含量は少なく、例えばPET(ポリエチレンテレフタレート)ボトルの場合では、50ppmである。一方、容器成形後、ガスバリア膜を成膜する前に容器を倉庫等に保管した場合には、容器は吸湿してしまうこととなる。PETボトルは吸湿性が大きく、20℃、相対湿度60〜80%における平衡吸水率は0.4〜0.5重量%である。また、PETボトルは急速に吸湿することもわかった。最近では、パリソン成型とブロー成形が一貫生産でなく、A社からパリソンを購入して、B社でブロー成型が行われている。従って、パリソン成型からブロー成型までの期間は、3〜30日経過しているので、パリソンは空気中の水分を飽和の状態まで吸収している。

[0005] 本発明者らは、樹脂中に吸湿された水分子が存在すると、CVD(Chemical Vap

or Deposition、化学気相成長)法により減圧下でガスバリア膜を成膜する際に基板であるプラスチックの内部から吸湿された水分子が放出されて、基板に供給される原料ガスイオンとその水分子が衝突して成膜を阻害し、その結果ガスバリア性が低下すると考えた。

[0006] 本発明の目的は、プラスチック容器に吸湿された水分子によってガスバリア膜の成膜が阻害され、容器のガスバリア性が低下した容器が出来てしまうという問題を解決し、ガスバリア性の高いガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することである。

[0007] ところでプラスチック容器は量産性が要求される。量産を行なう場合、成膜工程に要する時間は12秒以下とすることが望まれる。このように量産性を追求するために成膜工程を長く出来ない場合においても上記のように吸湿された水分子の悪影響を排除しうるガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することを目的とする。

[0008] さらに本発明では本製造方法において、容器の乾燥効率を向上させることを課題とし、抵抗線式電気ヒーター又はマイクロ波による加熱の併用を提案するものである。さらに水分子の悪影響を排除するために使用する乾燥ガスを具体例に示すものである。さらに容器の内部に乾燥ガスを充満させるときの減圧の到達圧力を具体的に示すものである。

[0009] また、吸湿しやすい樹脂で成形された容器にガスバリア膜を成膜するときに水分子の悪影響が出やすい。本発明ではこのような吸湿しやすい樹脂製の容器のみを対象として限定するものではないが、本製造方法と好ましい容器の組合せとして、吸湿しやすい樹脂製の容器の具体例を示すものである。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、プラスチック容器の内部を減圧するか或いはプラスチック容器全体を減圧した後、真空を開放するときにリークガスとして乾燥ガスを流して容器内部を該乾燥ガスで充満させて前記プラスチック容器を乾燥させた後、該プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換し、該原料ガスをプラズマ化させてCVD法により前記プラス

チック容器の内表面にガスバリア膜を成膜することを特徴とする。容器をコーティングする前に真空乾燥して、水分による悪影響を除去するものである。

[0011] ここで、前記プラスチック容器の内部の減圧或いはプラスチック容器全体の減圧は、到達圧力を100Pa以下とすることが好ましい。

[0012] また本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、プラスチック容器の内部を50〜60℃の加熱乾燥ガスでブローして容器内部を該加熱乾燥ガスで充満させて該プラスチック容器を乾燥させた後、該プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換し、該原料ガスをプラズマ化させてCVD法により前記プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜することを特徴とする。容器をコーティングする前に加熱乾燥ガスにより乾燥して、水分による悪影響を除去するものである。

[0013] 本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法では、前記プラスチック容器の内部に前記乾燥ガスを流す前に又は前記乾燥ガスを流すと同時に、或いは前記プラスチック容器の内部を前記加熱乾燥ガスでブローする前に又は前記加熱乾燥ガスでブローすると同時に、マイクロ波により前記プラスチック容器を加熱して該プラスチック容器を乾燥させることが好ましい。容器をコーティングする前に、真空乾燥又は加熱乾燥ガス乾燥をする際にマイクロ波による加熱を併せて行なうことで、乾燥効率を向上させるものである。

[0014] あるいは本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法では、前記プラスチック容器の内部に前記乾燥ガスを流す前に又は前記乾燥ガスを流すと同時に、或いは前記プラスチック容器の内部を前記加熱乾燥ガスでブローする前に又は前記加熱乾燥ガスでブローすると同時に、抵抗線式電気ヒーターにより前記プラスチック容器を加熱して該プラスチック容器を乾燥させることが好ましい。容器をコーティングする前に真空乾燥又は加熱乾燥ガス乾燥をする際に抵抗線式電気ヒーターによる加熱を併せて行なうことで、乾燥効率を向上させるものである。

[0015] また本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、マイクロ波によりプラスチック容器を加熱したのち該プラスチック容器の内部を乾燥ガスでブローして容器内部を乾燥ガスで充満させて該プラスチック容器を乾燥させるか、或い

はプラスチック容器の内部を乾燥ガスでブローして容器内部を乾燥ガスで充満させると同時にマイクロ波により該プラスチック容器を加熱して該プラスチック容器を乾燥させた後、該プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換し、該原料ガスをプラズマ化させてCVD法により前記プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜することを特徴とする。マイクロ波による容器加熱を併せて行なう場合には、加熱乾燥ガスの代わりに乾燥ガスの使用を許容するものである。

[0016] あるいは本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、抵抗線式電気ヒーターによりプラスチック容器を加熱したのち該プラスチック容器の内部を乾燥ガスでブローして容器内部を乾燥ガスで充満させて該プラスチック容器を乾燥させるか、或いはプラスチック容器の内部を乾燥ガスでブローして容器内部を乾燥ガスで充満させると同時に抵抗線式電気ヒーターにより該プラスチック容器を加熱して該プラスチック容器を乾燥させた後、該プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換し、該原料ガスをプラズマ化させてCVD法により前記プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜することを特徴とする。抵抗線式電気ヒーターによる容器加熱を併せて行なう場合には、加熱乾燥ガスの代わりに乾燥ガスの使用を許容するものである。

[0017] 本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法では、前記プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換開始する時から該プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜したのち真空開放する時までに必要な時間を10秒以下とすることが好ましい。

[0018] さらに本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法では、前記乾燥ガス又は前記加熱乾燥ガスは、除湿空気、炭酸ガスまたは窒素ガスとし、いずれも露点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

[0019] 本発明に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法では、前記プラスチック容器として、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート系コポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカ

ーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂又はアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂から成形された容器を使用することが好ましい。

### 発明の効果

[0020] 本発明により、プラスチック容器に吸湿された水分子によってガスバリア膜の成膜が阻害されることを防止し、ガスバリア性の高いガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することができた。特に量産性を追求するためにCVD成膜工程を長く出来ない場合において本製造方法は有用である。さらに容器の乾燥効率を向上させるために抵抗線式電気ヒーター又はマイクロ波による加熱の併用は有用である。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]乾燥ガス充填プラスチック容器の調製装置の第1形態を示す断面概略図である。  
。  
[図2]乾燥ガス充填プラスチック容器の調製装置の第2形態を示す断面概略図である。  
。  
[図3]乾燥ガス充填プラスチック容器の調製装置の第3形態を示す断面概略図である。  
。  
[図4]ロータリー型CVD成膜装置の基本構成を示した概念図である。  
[図5]図4の装置のうち、1つの成膜チャンバーに着目してその構成を示した概念図である。  
[図6]成膜チャンバーをターンテーブル上に配置し、ターンテーブルが1回転する間に成膜工程を終了させるロータリー型装置の概念図である。  
[図7]真空チャンバーにボトルを入れて真空引きした時の真空チャンバー内の圧力の変化を示す図である。  
[図8]真空チャンバーにボトルを入れて、真空引きを行った後、大気開放したときの時間の経過とボトル重量の変化を示す図である。

### 符号の説明

[0022] 1, 37プラスチック容器、2ベルジャー、3ステージ、4, 22, 38Oリング、5乾燥ガス供

給管、6吹き出し口、7、21排気管、8乾燥ガス供給源、9、43マスフローメーター、10、12、15、27、42、52真空バルブ、11真空ゲージ、13、25、53真空ポンプ、14、26、54排気ダクト、16コンベア、18、23、41、44、50配管、24差圧ゲージ、28昇降手段、29加熱ヒーター、30下部外部電極、31上部外部電極、32外部電極、33導電部材、34絶縁部材、35蓋、36成膜チャンバー、39内部電極、40ガス吹き出し口、45原料ガス発生源、46原料ガス導入手段、48自動整合器、49高周波電源、60加熱手段、61容器支持手段

### 発明の実施の形態

[0023] 以下、本発明について実施形態及び実施例を示しながら詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。

[0024] 本実施形態に係るガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、大きく分けると、(1)プラスチック容器の乾燥工程と(2)CVD成膜工程とから構成される。以下、図1から図6に本実施形態に係る製造方法に使用する装置を例示しながら詳細に説明する。

[0025] [プラスチック容器の乾燥工程の調製工程—第1の実施形態]

図1は、乾燥ガス充填プラスチック容器の調製装置の第1形態を示す断面概略図である。容器の縦方向の断面図を示している。本調整装置は、ベルジャー2とステージ3とからなる真空チャンバー内にプラスチック容器1を收容し、真空チャンバー内を真空とし、さらに乾燥ガスを導入できるように形成されている。ベルジャー2とステージ3とはOリング4を挟んで密封され、真空チャンバーを形成する。ステージ3にプラスチック容器1を載せた後、ステージ3を上昇させるか、或いはベルジャー2を降下させて真空チャンバー内にプラスチック容器1を收容させる。この時、プラスチック容器1の口部開口部を通して挿脱自在に乾燥ガス供給管5をプラスチック容器1の内部に配置する。乾燥ガス供給源8から供給された乾燥ガスは、マスフローメーター9によって流量制御され、真空バルブ10、さらに乾燥ガス供給管5へと導かれる。乾燥ガス供給管5の先端には吹き出し口6があり、吹き出し口6からプラスチック容器1の内部に乾燥ガスが供給される。乾燥ガス供給管5はプラスチック容器1の底部付近まで配置させることが好ましい。プラスチック容器1に供給された乾燥ガスは排気管7より排気される

。排気管7の排気口は、例えば容器口部の開口部の上方に配置する。排気管7は、真空バルブ12を介して真空ポンプ13につながっている。真空ポンプ13の排気ガスは排気ダクト14に排気される。また、真空チャンバー内の圧力を測定するための真空ゲージ11をベルジャー2に配置している。さらに、真空バルブ15をベルジャー2に配置している。

[0026] 図1に示した乾燥ガス充満プラスチック容器の調製装置を用いて、プラスチック容器の乾燥工程(第1形態)について説明する。

[0027] プラスチック容器1は、未成膜プラスチック容器であり、成形後時間の経過したもの、又は成形直後であるが、パリソンの状態で時間が経過していたものなどが例示できる。プラスチック容器1をステージ3に載せた後、ステージ3を上昇させる。この時、プラスチック容器1の口部開口部に乾燥ガス供給管5を挿入する。そしてベルジャー2とステージ3とがOリング4によって気密化されて真空チャンバーを形成させる。真空バルブ15と真空バルブ10は閉としている。真空ポンプ13を作動させ、真空バルブ12を開としたとき、真空チャンバー内の空気が排気開始される。真空チャンバー内の圧力が100Pa以下に到達するまで排気を行なう。

[0028] ここで、到達圧力を100Pa以下とするのは、真空チャンバー内の水分圧を低下させることで容器の壁面、特に内表面の乾燥を加速させるためである。容器の内表面の乾燥は吸湿水分子にガスバリア膜の成膜を阻害させないためである。

[0029] 真空チャンバー内を減圧することによってプラスチック容器1の全体、すなわち、容器内部と容器外部とが減圧下におかれる。

[0030] 到達圧力が好ましくは100Pa以下となった後の所定時間、例えば15〜300秒、減圧下で保持することが好ましい。プラスチック容器1を所定時間、減圧下に配置することでプラスチック容器の内表面と外表面から樹脂中に吸湿されている水分を揮発させる。なお、樹脂内部に吸湿している水分子は容器の内表面側と外表面側に拡散していき、壁面で揮発する。これによって、プラスチック容器1は乾燥されることとなる。

[0031] 次に真空バルブ12を閉として排気を停止した後、真空バルブ10を開として真空チャンバー内に乾燥ガスを供給開始する。乾燥ガスは乾燥ガス導入管5の先端部分の吹き出し口6から容器内部の底部に吹き出し、容器内部を乾燥ガスで充満させる。余

分な乾燥ガスはプラスチック容器の口部開口部からあふれて真空チャンバー内を充満する。この操作によって、真空チャンバーの真空が開放とされる。さらに、真空ゲージ11が示す圧力が大気圧以上となったときには真空バルブ15を開として、真空チャンバー外に乾燥ガスを排出させる。以上の操作により、容器内部を乾燥ガスで充満させた乾燥ガス充満プラスチック容器を得る。

[0032] ベルジャー2を上昇させるか或いはステージ3を降下させて、ベルジャー2とステージ3を分離させた後、乾燥ガス充満プラスチック容器を真空チャンバーから取り出す。

[0033] 取り出した乾燥ガス充満プラスチック容器の口部を上に向けた状態でコンベア等の容器移動手段で後述するCVD成膜装置まで運搬する。運搬時間は、1時間以内、より好ましくは10分以内である。

[0034] 真空チャンバー外に出されたプラスチック容器の内表面は乾燥していると同時に、乾燥ガスが容器内部に充満しているため、外気が容器内部に混入しづらい。したがって、外気からの水分を再吸湿することもない。

[0035] この工程により、乾燥ガス充満プラスチック容器が順次、調製される。

[0036] 本発明に係る容器とは、蓋若しくは栓若しくはシールして使用する容器、またはそれらを使用せず開口状態で使用する容器を含む。開口部の大きさは内容物に応じて決める。プラスチック容器は、剛性を適度に有する所定の肉厚を有するプラスチック容器と剛性を有さないシート材により形成されたプラスチック容器を含む。本発明に係るプラスチック容器の充填物は、炭酸飲料若しくは果汁飲料若しくは清涼飲料等の飲料、並びに医薬品、農薬品、又は吸湿を嫌う乾燥食品等を挙げることができる。

[0037] 本発明の製造方法は、吸湿量の多いプラスチック容器にガスバリア膜を成膜するときに特に適している。吸湿量の多い樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート系コポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレンービニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂又はアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂が例示できる。なお、オレフィン系樹脂は吸湿量が少ないが、本発明に係る製



造方法を適用しても良いことは当然である。

- [0038] 本発明において、乾燥ガスとは、除湿空気、炭酸ガスまたは窒素ガスとし、いずれも露点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。表1に示すとおり、 $-20^{\circ}\text{C}$ における氷の蒸気圧は103.0Paである。容器容量を1.5リットル、容器内部の相対湿度を100%での条件とすると、露点 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であれば容器内部の水分量は1.22mg以下とすることが出来る。炭酸ガスは空気よりも質量が大きいので、プラスチック容器に充填させたときに外部に逃げにくいので好ましい。

[表1]

氷及び水の蒸気圧及び各温度におけるボトル内水分量試算

氷及び水の蒸気圧			ボトル内水分量	
温度 ℃	圧力 torr	圧力 Pa	相対湿度 %	水分量 mg
-60	0.0081	1.08	100	0.01
-50	0.0295	3.92	100	0.05
-40	0.10	12.78	100	0.16
-30	0.28	37.90	100	0.44
-20	0.77	103.0	100	1.22
-10	1.95	259.5	100	3.10
-5	3.02	401.3	100	4.79
0	4.59	610.6	100	6.93
5	6.6	871.9	60	6.2
10	9.2	1,227.4	60	8.8
15	12.8	1,704.8	60	12.2
20	17.6	2,338.1	60	16.8
23	21.0	2,809.6	60	20.0
25	22.4	3,168.3	60	21.3
30	31.9	4,244.9		
35	42.3	5,626.2		
40	55.5	7,381.2		
45	72.1	9,589.9		
50	92.8	12,345		
60	150.0	19,934		
70	234.4	31,179		
80	356.2	47,377		
90	527.2	70,121		
100	760.0	101,325		

[0039] [プラスチック容器の乾燥工程—第2の実施形態]

次に図2を参照しながら、プラスチック容器の乾燥工程の第2実施形態について説

明する。

[0040] 図2は、乾燥ガス充満プラスチック容器の調製装置の第2形態を示す断面概略図である。ただし装置の主要部のみを図示した。容器の縦方向の断面図を示している。本調整装置は、ベルジャー2とステージ3とからなる真空チャンバー内にプラスチック容器1を収容する。ベルジャー2とステージ3とはOリング4を挟んで密封され、真空チャンバーを形成する。このとき、プラスチック容器1の口部にベルジャー内に配置したOリング22が当接し、容器の口部開口部が密封される。ベルジャー2は、プラスチック容器1の口部開口部を密封したときに容器内部に配置される乾燥ガス供給管5と排気管21とを貫設している。ステージ3にプラスチック容器1を載せた後、ステージ3を上昇させるか、或いはベルジャー2を降下させて真空チャンバー内にプラスチック容器1を収容させる。この時、プラスチック容器1の口部開口部を通して挿脱自在に乾燥ガス供給管5をプラスチック容器1の内部に配置する。乾燥ガス供給源8から供給された乾燥ガスは、配管18に配置されたマスフローメーター9によって流量制御され、真空バルブ10、さらに乾燥ガス供給管5へと導かれる。乾燥ガス供給管5の先端には吹き出し口6があり、吹き出し口6からプラスチック容器1の内部に乾燥ガスが供給される。乾燥ガス供給管5はプラスチック容器1の底部付近まで配置させることが好ましい。プラスチック容器1に供給された乾燥ガスは排気管21より排気される。排気管21の排気口は容器内部で口部開口部近傍に配置することが好ましい。排気管21は、真空バルブ12を介して真空ポンプ13につながっている。真空ポンプ13の排気ガスは排気ダクト14に排気される。なお、プラスチック容器の内圧を測定するための真空ゲージ19を配管23に配置している。さらに、真空チャンバーリーク用の真空バルブ15をベルジャー2に配置し、容器内部リーク用の真空バルブ20を配管23に配置している。さらに、ベルジャー2には、真空チャンバー内で且つプラスチック容器1の外部の空間のガスを排気するために、真空バルブ27、真空ポンプ25、排気ダクト26からなる排気手段が設置されている。さらに、容器の内圧と真空チャンバー内で且つプラスチック容器1の外部の空間の内圧との差圧を検出差圧ゲージ24が設置されている。

[0041] 図2に示した乾燥ガス充満プラスチック容器の調製装置を用いて、乾燥ガス充満プ

プラスチック容器の調製方法(第2形態)を説明する。

- [0042]     プラスチック容器1は、第1形態と同様の未成膜プラスチック容器とする。プラスチック容器1をステージ3に載せた後、ステージ3を上昇させる。この時、プラスチック容器1の口部開口部に乾燥ガス供給管5を挿入する。そしてベルジャー2とステージ3とがOリング4によって気密化されて真空チャンバーを形成させる。同時にベルジャー2とプラスチック容器1の口部開口部とがOリング22によって気密化される。真空バルブ10、15、20は閉としている。真空ポンプ13を作動させ、真空バルブ12を開としたとき、プラスチック容器1内の空気が排気開始される。真空チャンバー内の圧力が100Pa以下に到達するまで排気を行なう。ここで、到達圧力を100Pa以下とするのは、第1形態の欄で述べた通りである。プラスチック容器1の内部を真空引きすると同時に真空ポンプ25を作動させ、真空バルブ27を開として、真空チャンバー内で且つプラスチック容器1の外部の空間を減圧する。このときプラスチック容器1の内部の真空引きによってつぶれて変形しない程度の減圧を行なう。すなわち差圧ゲージ24により、プラスチック容器の内圧と外圧との差圧を検出し、差圧が炭酸用PETボトルの場合では約13300Pa以下、耐熱用PETボトルの場合には26600Pa以下となるように制御する。なお、プラスチック容器が内部を減圧してもつぶれて変形することがない程度の壁厚を有するか、また壁面に変形防止用の凹凸を形成する場合には、真空チャンバー内で且つプラスチック容器1の外部の空間を減圧しなくても良い。
- [0043]     この減圧により、少なくともプラスチック容器1の内部が減圧下におかれる。
- [0044]     到達圧力が好ましくは100Pa以下となった後の所定時間、例えば15〜300秒、減圧下で保持することが好ましい。プラスチック容器1の内部を所定時間、減圧状態とすることで容器内部の水分圧が低下し、プラスチック容器1の内表面から樹脂中に吸湿されている水分の揮発が加速される。なお、樹脂内部に吸湿している水分子は容器の内表面側に拡散していき、内壁面で揮発する。これによって、プラスチック容器1の内表面及び内表面近傍の樹脂内部が乾燥されることとなる。
- [0045]     次に真空バルブ12、27を閉として排気を停止した後、真空バルブ10を開として真空チャンバー内に乾燥ガスを供給開始する。乾燥ガスは乾燥ガス導入管5の先端部分の吹き出し口6から容器内部の底部に吹き出し、容器内部を乾燥ガスで充満させ

る。この操作によって、真空チャンバーの真空が開放とされる。さらに、真空ゲージ19が示す圧力が大気圧以上となったときには真空バルブ20を開として、装置系外に乾燥ガスを排出させる。乾燥ガスの供給開始と同時乃至装置系外への乾燥ガス排出時の間において、真空バルブ15を開として真空チャンバー内で且つプラスチック容器1の外部の空間を大気圧開放する。以上の操作により、容器内部を乾燥ガスで充満させた乾燥ガス充満プラスチック容器を得る。

[0046] ベルジャー2を上昇させるか或いはステージ3を降下させて、ベルジャー2とステージ3を分離させた後、乾燥ガス充満プラスチック容器を真空チャンバーから取り出す。

[0047] 取り出した乾燥ガス充満プラスチック容器の口部を上に向けた状態でコンベア等の容器移動手段で後述するCVD成膜装置まで運搬する。運搬時間は、1時間以内、より好ましくは10分以内である。

[0048] 第1形態の場合と同様にプラスチック容器の内表面は乾燥していると同時に、外気からの水分を再吸湿することもない。

[0049] この工程により、乾燥ガス充満プラスチック容器が順次、調製される。

[0050] [プラスチック容器の乾燥工程-第3の実施形態]

次に図3を参照しながら、乾燥ガス充満プラスチック容器の調製工程の第3実施形態について説明する。

[0051] 図3は、乾燥ガス充満プラスチック容器の調製装置の第3形態を示す断面概略図である。ただし装置の主要部のみを図示した。容器の縦方向の断面図を示している。本調整装置は、乾燥ガス供給管5と、乾燥ガス供給管5を昇降させる昇降手段28とプラスチック容器1の口部を挟持して容器の横転を防止する容器支持手段61とを備える。コンベア16はプラスチック容器1を載せて次々と運搬する。昇降手段が降下することにより、プラスチック容器1の口部の開口部を通して、容器内部に乾燥ガス供給管5が配置される。乾燥ガス供給源8から供給された乾燥ガスは、配管18に配置された流量制御のために設けたマスフローメーター9、真空バルブ10、乾燥ガスを加熱するための加熱ヒーター29、さらに乾燥ガス供給管5へと導かれる。乾燥ガス供給管5の先端には吹き出し口6があり、吹き出し口6からプラスチック容器1の内部に乾燥ガスが供給される。乾燥ガス供給管5はプラスチック容器1の底部付近まで配置させること

が好ましい。プラスチック容器1に供給された乾燥ガスはプラスチック容器1の口部からあふれ、容器内部が乾燥ガスでブローされることとなる。

[0052] 図3に示した乾燥ガス充満プラスチック容器の調製装置を用いて、乾燥ガス充満プラスチック容器の調製方法(第3形態)を説明する。

[0053] プラスチック容器1は、第1形態と同様の容器とする。コンベア16上にあるプラスチック容器1を容器支持手段61で横転しないように固定すると同時に、容器口部の開口部に乾燥ガス供給管5が挿入されるタイミングで昇降手段28を降下させる。昇降手段28の降下時にプラスチック容器1の内部に口部開口部を通して乾燥ガス供給管5が挿入される。このとき吹き出し口6が容器底部近くに配置される。

[0054] 次に真空バルブ10を開としてプラスチック容器1内を加熱乾燥ガスでブロー開始する。加熱乾燥ガスは50〜60℃とすることが好ましい。加熱乾燥ガスを使用することで乾燥が高速で終了させることができる。なお、60℃を超えると、乾燥ガスが室温まで冷却したときに体積収縮により湿気を帯びた空気の混入が多くなるとともに、プラスチック容器の変形のおそれが出てくる。一方、50℃未満では乾燥が遅くて短時間での処理ができない。また、プラスチック容器1の容量をXmlとすると、乾燥ガスのブロー量は5・Xml以上とすることが好ましい。

[0055] 加熱乾燥ガスは乾燥ガス導入管5の先端部分の吹き出し口6から容器内部の底部に吹き込まれ、容器内部には加熱乾燥ガスが充満する。加熱乾燥ガスによるブローによって、プラスチック容器1の内表面の水分を揮発させ、さらに樹脂中に吸湿されている水分を揮発させる。なお、樹脂内部に吸湿している水分子は容器の内表面側に拡散していき、内壁面で揮発する。これによって、プラスチック容器1の内表面及び内表面近傍の樹脂内部が乾燥されることとなる。ブロー時間は、ブロー量にも依存するが1〜5分間が好ましい。

[0056] 昇降手段28を上昇させて、乾燥ガス供給管5を容器内部から抜き取る。容器支持手段27を開放し、取り出した乾燥ガス充満プラスチック容器の口部を上に向けた状態でコンベア16により後述するCVD成膜装置まで容器を運搬する。運搬時間は、1時間以内、より好ましくは10分以内である。

[0057] 第1形態の場合と同様にプラスチック容器の内表面は乾燥していると同時に、外気

からの水分を再吸湿することもない。

[0058] 加熱乾燥ガスによる乾燥を促進するためには、プラスチック容器の外部に抵抗線式電気ヒーター、望ましくは遠赤外線または赤外線式ヒーターによりプラスチック容器を加熱することが望ましい。この場合、例えばPET容器では、60℃以下に短時間、例えば30秒以内にPET容器の温度を上昇させることができ、加熱乾燥ガスの熱容量が少ないことによる容器の温度上昇に要する時間が長くなる問題をなくすることができる。望ましくはプラスチック容器自体と水分を直接加熱できるマイクロ波、特に望ましくはマイクロ波の中でも一般的に用いられる、2450MHzのマイクロ波を使用して容器を急速に加熱することが効率的である。この場合、例えば20gのPET容器では、出力600〜1kWのマイクロ波(2450MHz)を使用した場合、60℃に急速加熱に要する時間を10秒以内にすることができ、容器の乾燥を熱容量の小さい加熱乾燥ガスのみによる場合に比べて相当に乾燥速度を短縮することができる。図3の符号60は、抵抗線式電気ヒーター、マイクロ波発生源等の加熱手段を示すものである。さらに抵抗線式電気ヒーター又はマイクロ波による容器の加熱の併用の際には湿度勾配を大きくして蒸発係数を上げて乾燥速度を速めるために加熱乾燥ガスのガス流速は大きくすることが好ましい。ところで加熱乾燥ガスは飽和蒸気圧が高いので使用するに好ましいガスであるが、本実施形態で抵抗線式電気ヒーター又はマイクロ波による容器の加熱を併用する場合には乾燥ガスを使用しても良い。

[0059] なお、抵抗線式電気ヒーター又はマイクロ波による容器の加熱は、第1の実施形態又は第2の実施形態において行っても良い。これにより容器の乾燥効率を上げることができる。

[0060] この工程により、乾燥ガス充満プラスチック容器が順次、調製される。

[0061] [CVD成膜工程]

前記3種の実施形態のいずれかの調製方法により得た乾燥ガス充満プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜するCVD成膜工程について説明する。CVD成膜工程は、(1)プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換する置換工程、(2)原料ガスをプラズマ化させてCVD法によりプラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜するガスバリア膜成膜工程からなる。

- [0062] 本発明では、原料ガスをプラズマ化させるために高周波の供給又は広義の高周波とされるマイクロ波の供給のいずれを行っても良い。ここで高周波放電には、高周波放電には容量結合式と誘導結合式がある。これらの代表例として、高周波を供給して容量結合式で原料ガスをプラズマ化させる実施形態を説明する。
- [0063] まず、高周波を用いたCVD成膜装置について図4ー図6を参照しながら説明する。図4は、ロータリー型CVD成膜装置の基本構成を示した概念図である。このCVD成膜装置は、外部電極としての機能を備える成膜チャンバーと、成膜チャンバーに収容する各プラスチック容器の内部にプラズマ化させる原料ガスを導入する原料ガス導入手段と、成膜チャンバーの外部電極ごとに高周波を供給する高周波供給手段とを備えたプラズマCVD成膜装置であり、外部電極に高周波を供給してプラスチック容器内で原料ガスをプラズマ化させて、プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜する装置である。このCVD成膜装置は複数の成膜チャンバーをターンテーブル上に据付したものであり、ターンテーブルが1回転する間に成膜を行なうロータリー型成膜装置である。
- [0064] 図5は、図4の装置のうち、1つの成膜チャンバーに着目してその構成を示した概念図である。図4に示すように成膜チャンバー36は、プラスチック容器37を収容する外部電極32とプラスチック容器の内部に挿脱可能に配置される接地した内部電極39並びに蓋35とから構成され、密封可能な真空室を形成する。
- [0065] 蓋35は、導電部材33及び絶縁部材34とから構成し、内部電極39がプラスチック容器37内に挿入された時に内部電極39と外部電極32とを絶縁状態とする。
- [0066] 導電部材33の下に絶縁部材34が配置されて蓋35を形成し、外部電極32は、絶縁部材34の下に配置されている。この外部電極32は、上部外部電極31と下部外部電極30とからなり、上部外部電極31の下部に下部外部電極30がリング38を介して着脱自在に取り付けられるよう構成されている。上部外部電極31と下部外部電極30を脱着することでプラスチック容器37を装着することができる。
- [0067] 外部電極32の内部には空間が形成されており、この空間はコーティング対象のプラスチック容器、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器であるPETボトル37を収容するための収容空間である。ここで収容空間はPETボトルの外形よりも僅かに



大きくなるように形成されることが好ましい。すなわち、容器の収容空間の内壁面はプラスチック容器の外側近傍を囲む形状とすることが好ましい。ただし、このように相似形状とするのはプラスチック容器の内表面にバイアス電圧を均一にかけるためであり、他の手段により均一にバイアス電圧をかける場合には必ずしも相似形状でなくても良い。

- [0068] 内部電極39は、外部電極32内に配置され、且つプラスチック容器37の内部に配置される。すなわち、導電部材33の上部から導電部材33内の空間、導電部材33と絶縁部材34の開口部を通して、外部電極32内の空間に内部電極39が差し込まれている。さらに内部電極39の先端は、PETボトル37の内部に配置される。内部電極39は、その内部が中空からなる管形状を有している。内部電極39の先端にはガス吹き出し口40が設けられている。さらに内部電極は接地される。
- [0069] 図5において原料ガス導入手段46は、プラスチック容器37の内部に原料ガス発生源45から供給される原料ガスを導入する。すなわち、内部電極39の基端には、配管41の一方側が接続されており、この配管41の他方側は真空バルブ42を介してマスフローコントローラー43の一方側に接続されている。マスフローコントローラー43の他方側は配管44を介して原料ガス発生源45に接続されている。
- [0070] 本発明においてガスバリア膜とは $\text{SiO}_x$ 、DLC（ポリマーライクカーボンを含む）、酸化アルミニウム、ポリマーライク窒化珪素が例示できる。この中でDLCは酸素バリア性及び水蒸気バリア性に優れ、化学的に不活性、炭素及び水素を主成分とする為、プラスチックと同様の処分が可能であること、柔軟であるのでプラスチックの伸縮に追従性があることから特に好ましい。本発明でいうDLC膜とは、iカーボン膜又は水素化アモルファスカーボン膜( $\text{a-C:H}$ )と呼ばれる膜のことであり、硬質炭素膜も含まれる。またDLC膜はアモルファス状の炭素膜であり、 $\text{SP}^3$ 結合も有する。
- [0071] このDLC膜を成膜する原料ガスとしては常温で気体又は液体の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、含酸素炭化水素類、含窒素炭化水素類などが使用される。特に炭素数が6以上のベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、シクロヘキサン等が望ましい。食品等の容器に使用する場合には、衛生上の観点から脂肪族炭化水素類、特にエチレン、プロピレン又はブチレン等のエチレン系炭化水

素、又は、アセチレン、アリレン又は1-ブチン等のアセチレン系炭化水素が好ましい。これらの原料は、単独で用いても良いが、2種以上の混合ガスとして使用するようにしても良い。さらにこれらのガスをアルゴンやヘリウムの様な希ガスで希釈して用いる様にしても良い。Si含有DLC膜を成膜する原料ガスとしてはSi含有炭化水素系ガスを用いる。

- [0072] 導電部材33内の空間は配管50の一方側に接続されており、配管50の他方側は真空バルブ52を介して真空ポンプ53に接続されている。この真空ポンプ53は排気ダクト54に接続されている。
- [0073] 高周波供給手段は、外部電極ごとに具設した固定整合器(図中は、先端M.Bと表記する)と、高周波電源49と、高周波電源49に具設した自動整合器48と、固定整合器まで自動整合器から受けた高周波を均等に供給する高周波分配手段とを備える。
- [0074] 固定整合器は、外部電極それぞれに具設され、同軸ケーブルによって供給される高周波と外部電極内で生成するプラズマとのインピーダンス整合を行なう。固定整合器を外部電極は、例えば数 $\Omega$ の銅板配線によって接続する。
- [0075] 高周波電源は、プラスチック容器内で原料ガスをプラズマ化するためのエネルギーである高周波を発生させるものである。高周波電源の周波数は、100kHz〜1000MHzであるが、例えば、工業用周波数である13.56MHzのものを使用する。
- [0076] 図6に示すように、成膜チャンバーをターンテーブル上に配置し、ターンテーブルが1回転する間に成膜工程を終了させる装置としても良い。
- [0077] 次に図4〜図6に示したCVD成膜装置を用いてガスバリア膜の成膜方法について説明する。ガスバリア膜としてDLC膜を成膜する場合を示す。プラスチック容器はPETボトルとする。
- [0078] (置換工程)
- 成膜チャンバー36内は、真空バルブ56を開いて大気開放されており、下部外部電極30が上部外部電極31から取り外された状態となっている。コンベア(不図示)から供給された乾燥ガス充滿PETボトル(図4の未成膜容器と表記)を容器装着ハンドリング装置(不図示)によって抜き出し、図5の上部外部電極31の下側からPETボトル37を差し込み、設置する。この際、内部電極39はPETボトル37内に挿入された状

態になる。次に、下部外部電極30を上部外部電極31の下部に装着し、外部電極32はOリング38によって密閉される。

[0079] 次に真空バルブ56を閉じた後、真空バルブ52を開き、真空ポンプ53を作動させる。これにより、PETボトル37内を含む成膜チャンバー36内が配管50を通して排気され、成膜チャンバー36内が真空となる。このときの成膜チャンバー36内の圧力は2.6〜66Paである。

[0080] 次に真空バルブ42を開き、原料ガス発生源45において炭化水素ガス(例えばアセチレン)を発生させ、この炭化水素ガスを配管44内に導入し、マスフローコントローラー43によって流量制御された炭化水素ガスを配管41及び内部電極39を通してガス吹き出し口40から吹き出す。これにより、炭化水素ガスがPETボトル37内に導入される。そして、成膜チャンバー36内とPETボトル37内は、制御されたガス流量と排気能力のバランスによって、DLC成膜に適した圧力(例えば6.6〜665Pa程度)に保たれ、安定化させる。

[0081] (ガスバリア膜成膜工程)

成膜チャンバー36は、高周波供給手段によりRF出力(例えば13.56MHz)が供給される。これにより、外部電極32と内部電極39間にプラズマを着火する。このとき、自動整合器48は、出力供給している電極全体からの反射波が最小になるように、インダクタンスL、キャパシタンスCによってインピーダンスを合わせている。固定整合器は、同軸ケーブルのインピーダンスをプラズマのインピーダンスに変換している。これによって、PETボトル37内に炭化水素系プラズマが発生し、DLC膜がPETボトル37の内表面に成膜される。このとき、水蒸気による成膜妨害もなく、密着性に優れ、緻密なDLC膜が成膜される。成膜時間は数秒程度と短いものとなる。次に、高周波供給手段からのRF出力を停止し、プラズマを消滅させてDLC膜の成膜を終了させる。ほぼ同時に真空バルブ42を閉じて原料ガスの供給を停止する。

[0082] 真空バルブ52を開き、成膜チャンバー36内及びPETボトル37内を排気する。その後、真空バルブ52を閉じて排気を終了させる。この後、真空バルブ56を開く。これにより、成膜チャンバー36内が大気開放される。

[0083] PETボトル37を上部外部電極31の下側から容器取出ハンドリング装置(不図示)

によって取り出す。次にコーティング済み容器(図4の成膜済み容器と表記)をコンベア(不図示)に載せて搬出する。

- [0084] 本実施形態では、量産するためにターンテーブルが1回転する時間は12秒以下とすることが望まれる。このとき、置換工程における真空排気時間は4秒以下とせざるを得ないため、水蒸気を十分に取り除くことが出来ない。しかし、乾燥ガス充填プラスチック容器を調製してこれにガスバリア膜を成膜することとしたため、水蒸気揮発による成膜妨害が生じない。よって、量産を行なった際にガスバリア性が上がらないということはない。
- [0085] 本実施の形態では、内部に薄膜を成膜する容器として飲料用のPETボトルを用いているが、他の用途に使用される容器を用いることも可能である。
- [0086] また、本実施の形態では、CVD成膜装置で成膜する薄膜としてDLC膜又はSi含有DLC膜を挙げているが、容器内に他の薄膜を成膜する際に上記成膜装置を用いることも可能である。
- [0087] ガスバリア膜の膜厚は10〜200nmとなるように形成する。

### 実施例

- [0088] (プラスチック容器の吸湿量と吸湿度による真空引きへの影響の検討)

プラスチック容器、例えばPETボトルは、20℃、相対湿度60〜80%での平衡給水率は0.4〜0.5重量%である。1.5リットルのPETボトルの重量を50gとすると、200〜250mgの水分が吸湿されている。吸水率の比較(24時間、23℃)を行なうと、吸水しにくい樹脂の吸湿度は、ポリエチレンは0.01%以下、ポリプロピレンは0.005%以下、ポリスチレンは0.04〜0.06%以下である。中間的な樹脂の吸湿度は、PETは0.4〜0.5%、ポリカーボネートが0.35%である。吸水率の高い樹脂は、ポリイミドが2.9%、ナイロン6が9.5%である。真空ポンプでPETボトルを減圧下に置くとき、PETボトルからガス放出(水分が主と思われる。)があり、所定の到達圧力になりにくい。

- [0089] 1.5リットルPETボトルを用いて、乾燥ガス充填容器調製時の真空引き時間と吸湿度の見積もりを行なった。目的は、(1)真空保管したボトルと大気保管したボトルの真空引き時間の違いをみる、(2)真空排気したボトルを大気へ戻した際の重量変化を

測定し、再吸湿量を見積もることである。

[0090] まず、図5の真空チャンバーにボトルを入れずに真空引きして真空チャンバー内の圧力の変化を調べた。実験結果を表2の測定番号1に示す。表2の結果を図7にグラフ化した。次に大気放置したPETボトル(No. 1)を同じ真空チャンバーに入れて真空引きして真空チャンバー内の圧力の変化を調べた。300秒真空排気した後、一旦大気開放して、すぐに再排気したときの真空チャンバー内の圧力の変化を調べた。実験結果を表2の測定番号2に示す。次に大気放置したPETボトル(No. 2)を同じ真空チャンバーに入れて真空引きして真空チャンバー内の圧力の変化を調べた。180秒真空排気した後、一旦大気開放して、4分間大気放置を行った後、再排気したときの真空チャンバー内の圧力の変化を調べた。実験結果を表2の測定番号3に示す。

[0091] [表2]

測定番号	1	2	3
ボトル種	ボトル無し	ボトルN o. 1	ボトルN o. 2
排気時間 (秒)	圧力 (Pa)		
2	14.23	17.16	16.76
3	6.65	9.71	9.18
5	2.93	6.38	5.85
10	1.20	4.52	4.12
15	0.80	3.72	3.46
20	0.40	3.06	2.93
30	0.13	2.79	2.79
60	-0.40	2.00	1.73
120		1.33	1.33
180		0.93	1.20
240		0.80	
300		0.80	
		大気開放しすぐに再 排気する。	大気開放し 4 分間 放置後再排気する。
再排気時間 (秒)	圧力 (Pa)		
2		15.96	16.36
3		8.65	8.91
5		4.66	5.85
10		2.66	3.86
15		2.00	3.33
20		1.60	2.79
30		1.33	2.13
60		0.80	1.60
120		0.53	0.93
180		0.53	

[0092] 表2及び図7については、ボトルなしの状態での排気時間と圧力との関係(表2の測

定番号1)が基準となる。次に大気放置していたボトル1を真空引きしたときは(表2の測定番号2の前段)、真空引きの速度が遅くなって、ボトル1から水分が揮発しているものと推測される。さらにボトル1を一旦大気に戻してすぐに再排気したとき(表2の測定番号2の後段)は排気が速い。すでに水分が容器から揮発しているため、水分の揮発による真空引きの遅れが目立たなかったと思われる。次に大気放置していたボトル2を真空引きしたときは(表2の測定番号3の前段)、ボトル1の場合(表2の測定番号2の前段)とほぼ同一結果となった。さらに大気開放して大気下で4分間放置した容器(表2の測定番号3の後段)は、大気放置ボトル(表2の測定番号2の前段、表2の測定番号3の前段)と同程度の真空引きの速さであった。これより、真空保持によって表面から気体分子が離脱し、大気に戻すと再吸着し、約4分間で飽和に近い状態になると考えられる。

[0093] 次に、図5の真空チャンバーにPETボトルを入れて、真空引きを30秒行った後、大気開放したときの時間の経過とボトル重量の変化を表3に示す。同じく60秒、120秒、300秒真空引きした後、大気開放したときの時間の経過とボトル重量の変化を表3に示す。表3の結果を図8にグラフ化した。

[表3]

真空引き時間 (秒)	30	60	120	300
排気前ボトル 重量(g)	52.7640	52.7315	52.6885	52.6838
大気解放後の 経過時間 (秒)	ボトル重量(g)			
5	52.7340			
15	52.7460	52.7060	52.6674	52.6593
30	52.7493	52.7144	52.6746	52.6657
45		52.7170	52.6752	52.6677
60		52.7180	52.6779	52.6700
120	52.7571	52.7221	52.6810	52.6743
180		52.7277	52.6829	52.6766
240			52.6837	52.6782
300			52.6838	52.6784
15秒経過時に おける 重量差 (g)	0.0180	0.0255	0.0211	0.0245

[0094] 表3及び図8について、真空排気ボトルの重量変化は真空引き時間30秒という比較的短い排気時間でも現れ、大気解放5秒後で30mg程度の重量減少とであり、15秒後で18mg、30秒後で15mg、120秒後に7mgとなり、大気に戻すことで急速に重量が復元する。これは主にPET表面に吸着しているガスが原因と考えられる。吸着ガスは主に水と考えられる。成膜工程の実プロセスでは30秒という真空引き時間は用意できないので、乾燥ガス充満プラスチック容器を成膜装置に流す前に調製しておくことは有益である。表4より、真空引き時間を30〜300秒とすれば重量差(15秒経過時)が18〜25mg程度となり、容器から水分を除去するのに効果的であることがわかる。

[0095] (常温保管ボトルの真空引き時間とガスバリア性の検討)

次に図5の装置を使用して常温保管したPETボトル(1.5リットル)にそのままDLC



膜を成膜したときのガスバリア性について検討した。真空引き時間(秒)とは、成膜チャンバー内のプラスチック容器内部ガスをアセチレン原料ガスで置換するために減圧する時間である。この減圧後、原料ガスをプラスチック容器の内部に供給し、成膜圧力を例えば13.3Paとしてから成膜を行なう。高周波800W(13.56MHz)を図5の外部電極に供給した。成膜時間は2.5秒とし、膜厚は25nmとした。容器の酸素バリア性は、Mocon社製、OX-TRAN2/21(以下OTRと表記)を用いて、容器内部を23℃-55%RH、容器外部23℃-100%RH、酸素分圧21%として酸素透過量(cc/day/pkg)の測定を行なった。pkgはpackageの略である。結果を表4に示す。

[表4]

真空引き時間 (秒)	4* (注 1)	4	8	15	30	60
OTR cc/日/pkg	0.0159	0.0133	0.0147	0.0107	0.0077	0.0065

4\* 注 1: 真空排気 30 秒後に大気開放し、その後の再排気をした。再排気時の真空引き時間を 4 秒とした。

[0096] 表4から分かるように真空引き時間を長くすると、プラスチック容器も乾燥するため酸素バリア性が向上することが分かる。しかし、CVD成膜工程で乾燥させるには、原料ガス置換時の真空引き時間が少なくとも60秒以上必要とされ、短時間(12秒以下)でCVD成膜工程を終えることは不可能となる。

[0097] (PEボトルでの検討)

PEボトルとPETボトルを比較した。図5の真空チャンバーにボトルを入れて、到達圧力2.93Paになるまでに要する時間(到達時間)と、大気開放直後のボトルの重量減少とを比較した。結果を表5に示す。PEはPETよりも吸湿しにくいので、到達時間も短く、重量減少が少ない。

[表5]

	到達圧力 P a	到達時間 秒	重量減量 m g	備考
空ボトル	2. 9 3	5	—	
P E ボトル	2. 9 3	6	2	
P E T ボトル	2. 9 3	2 0 ~ 3 0	2 2	n=4

但し、重量減量は、(排気前重量) — (大気開放後 1 5 秒時の重量)

[0098] (成膜重量、容器の内外表面部分の樹脂吸湿量、容器内部の水分量の検討)

上記の検討により、ボトル中の水分により、真空引きが遅くなり且つ酸素ガスバリア性も低下することがわかったが、水分の揮発量とガスバリア膜、例えばDLC膜との重量比を比較する。

#### (1) 成膜重量

1. 5リットル(最大外径95×305mmH)のPETボトルの表面積を800cm<sup>2</sup>とする。成膜厚みを25nmとする。膜の密度を1. 4g/cm<sup>3</sup>とする。膜の重量は、800cm<sup>2</sup>×25nm×1. 4=2. 8mgとなる。

#### (2) 容器内部の水分量

1. 5リットルPETボトル内の大気の組成を計算する。温度23℃、相対湿度60%とする。23℃に於ける水の蒸気圧は、21mmHg×0. 6=12. 6mmHgである。23℃における水蒸気の重量は(温度補正せず)、18000mg/22. 4L×1. 5L×12. 6mmHg/760mmHg=20mgである。水蒸気以外の空気成分の重量は、29000mg/22. 4L×1. 5L×(760-12. 6)mmHg/760mmHg=1. 909gである。

#### (3) 容器の内外表面部分の樹脂吸湿量

ボトル自体の吸湿水分量は200〜250mgであるが、ボトルの内外表面部分の水分量(真空保持⇒大気解放15秒時での容器重量差)は22mgであった。

(4) (容器の内外表面部分での樹脂吸湿量+容器内部の水分量)は22mg+20mg=42mgである。

(5)したがって、2. 8mgのガスバリア膜を成膜するに際して、成膜面から同時に22mg(最大200〜250mg)の水分が揮発していることとなり、内表面に限ると11mg(最大100〜125mg)の水分が揮発している。これにより水分の揮発が成膜を阻害して

いることが推測される。

[0099] (プラスチック容器の乾燥工程を設けたときの実施例)

次にプラスチック容器の乾燥工程を設けて、その後、図5の装置を用いてCVD成膜工程を行ったときの実施例を示す。プラスチック容器の乾燥工程は、図1の装置を用いて実施形態1に係る真空-乾燥ガス充填工程(A-1)を行なうか、或いは図3の装置を用いて実施形態3に係る加熱乾燥ガスで容器内部をブローする乾燥ガスブロー工程(A-2)のいずれかを行った。CVD成膜工程(B)は同一条件とした。ガスバリア膜としてDLC膜を成膜する場合を示す。原料ガスはアセチレン、プラスチック容器はPET1.5リットルボトル、高周波出力は800W、成膜時間は2秒、DLC膜の膜厚は20nmとした。酸素ガスバリア性は前述と同じ方法で測定した。測定条件とその結果を表6に示す。

[表6]

	A-1 真空-乾燥ガス充填工程			A-2 乾燥ガスブロー工程		B CVD成膜工程				酸素透過度 cc/日/pkg
	真空引き Pa	保持時間 秒	乾燥ガス種類	ガス種類、温度	ブロー量 ℓ/分 ブロー時間 秒	成膜ラインまでの 滞留時間 分	真空引き Pa	真空引き時間 秒	成膜 秒	
実施例1	100	15	除湿窒素ガス	行わない		10	6.7	4	2	0.0065
実施例2	100	30	除湿窒素ガス	行わない		10	6.7	4	2	0.0054
実施例3	100	60	除湿窒素ガス	行わない		10	6.7	4	2	0.0050
実施例4	100	300	除湿窒素ガス	行わない		10	6.7	4	2	0.0045
実施例5	100	30	除湿窒素ガス	行わない		60	6.7	4	2	0.0068
実施例6	100	30	除湿空気	行わない		10	6.7	4	2	0.0054
実施例7		行わない		除湿窒素ガス50℃	ブロー量20 ブロー時間30秒	60	6.7	4	2	0.0090
参考例1	100	300	除湿窒素ガス	行わない		1800	6.7	4	2	0.0151
比較例1		行わない		行わない		—	—	—	2	0.0752
比較例2		行わない		行わない		10	6.7	4	2	0.0152
比較例3	100	30	通常空気	行わない		10	6.7	4	2	0.0141
比較例4		行わない		除湿窒素ガス常温	ブロー量20 ブロー時間600秒	10	6.7	4	2	0.0132

[0100] 実施例1〜5は、実施形態1に係る真空-乾燥ガス充填工程を行った場合である。真空引きを100Paまで行い、その真空保持時間を変化させたものである。A-1及びA-2の工程を行わない比較例2と比較するといずれも酸素バリア性は高い。なお、未コーティングのプラスチック容器の酸素バリア性は比較例1として示した。実施例1〜5と実施例6を比較すると、除湿窒素ガス、除湿空気ともに効果があることがわかる。

なお、乾燥炭酸ガスについても同様の効果がある。次に実施形態3に係る乾燥ガスブロー工程を行った場合を実施例7に示した。比較例4は加熱乾燥ガスではなく、室温の乾燥ガスでブローした場合であるが、長時間ブローしても酸素バリア性に対して効果が薄い。加熱乾燥ガスを用いることにより、乾燥速度が向上したと考えられる。なお、通常の空気を充填させた比較例3の場合、空気中の水分が再吸着したため酸素ガスバリア性が実施例と比較して低かった。なお、参考例1として乾燥ガスを容器内に充填させた後、CVD成膜装置で成膜するまでの滞留時間が長い場合(1800分)を示した。この場合、容器口部から容器内部へ空気拡散が生じるため、比較例2と同等となってしまう。成膜までの時間は、短いほうが良い。

## 請求の範囲

- [1] プラスチック容器の内部を減圧するか或いはプラスチック容器全体を減圧した後、真空を開放するときにリークガスとして乾燥ガスを流して容器内部を該乾燥ガスで充填させて前記プラスチック容器を乾燥させた後、該プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換し、該原料ガスをプラズマ化させてCVD (Chemical Vapor Deposition、化学気相成長) 法により前記プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜することを特徴とするガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- [2] 前記プラスチック容器の内部の減圧或いはプラスチック容器全体の減圧は、到達圧力を100Pa以下としたことを特徴とする請求項1記載のガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- [3] プラスチック容器の内部を50〜60℃の加熱乾燥ガスでブローして容器内部を該加熱乾燥ガスで充填させて該プラスチック容器を乾燥させた後、該プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換し、該原料ガスをプラズマ化させてCVD法により前記プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜することを特徴とするガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- [4] 前記プラスチック容器の内部に前記乾燥ガスを流す前に又は前記乾燥ガスを流すと同時に、或いは前記プラスチック容器の内部を前記加熱乾燥ガスでブローする前に又は前記加熱乾燥ガスでブローすると同時に、マイクロ波により前記プラスチック容器を加熱して該プラスチック容器を乾燥させることを特徴とする請求項1、2又は3記載のガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- [5] 前記プラスチック容器の内部に前記乾燥ガスを流す前に又は前記乾燥ガスを流すと同時に、或いは前記プラスチック容器の内部を前記加熱乾燥ガスでブローする前に又は前記加熱乾燥ガスでブローすると同時に、抵抗線式電気ヒーターにより前記プラスチック容器を加熱して該プラスチック容器を乾燥させることを特徴とする請求項1、2又は3記載のガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- [6] マイクロ波によりプラスチック容器を加熱したのち該プラスチック容器の内部を乾燥ガスでブローして容器内部を乾燥ガスで充填させて該プラスチック容器を乾燥させる

か、或いはプラスチック容器の内部を乾燥ガスでブローして容器内部を乾燥ガスで充満させると同時にマイクロ波により該プラスチック容器を加熱して該プラスチック容器を乾燥させた後、

該プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換し、該原料ガスをプラズマ化させてCVD法により前記プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜することを特徴とするガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

- [7] 抵抗線式電気ヒーターによりプラスチック容器を加熱したのち該プラスチック容器の内部を乾燥ガスでブローして容器内部を乾燥ガスで充満させて該プラスチック容器を乾燥させるか、或いはプラスチック容器の内部を乾燥ガスでブローして容器内部を乾燥ガスで充満させると同時に抵抗線式電気ヒーターにより該プラスチック容器を加熱して該プラスチック容器を乾燥させた後、

該プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換し、該原料ガスをプラズマ化させてCVD法により前記プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜することを特徴とするガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

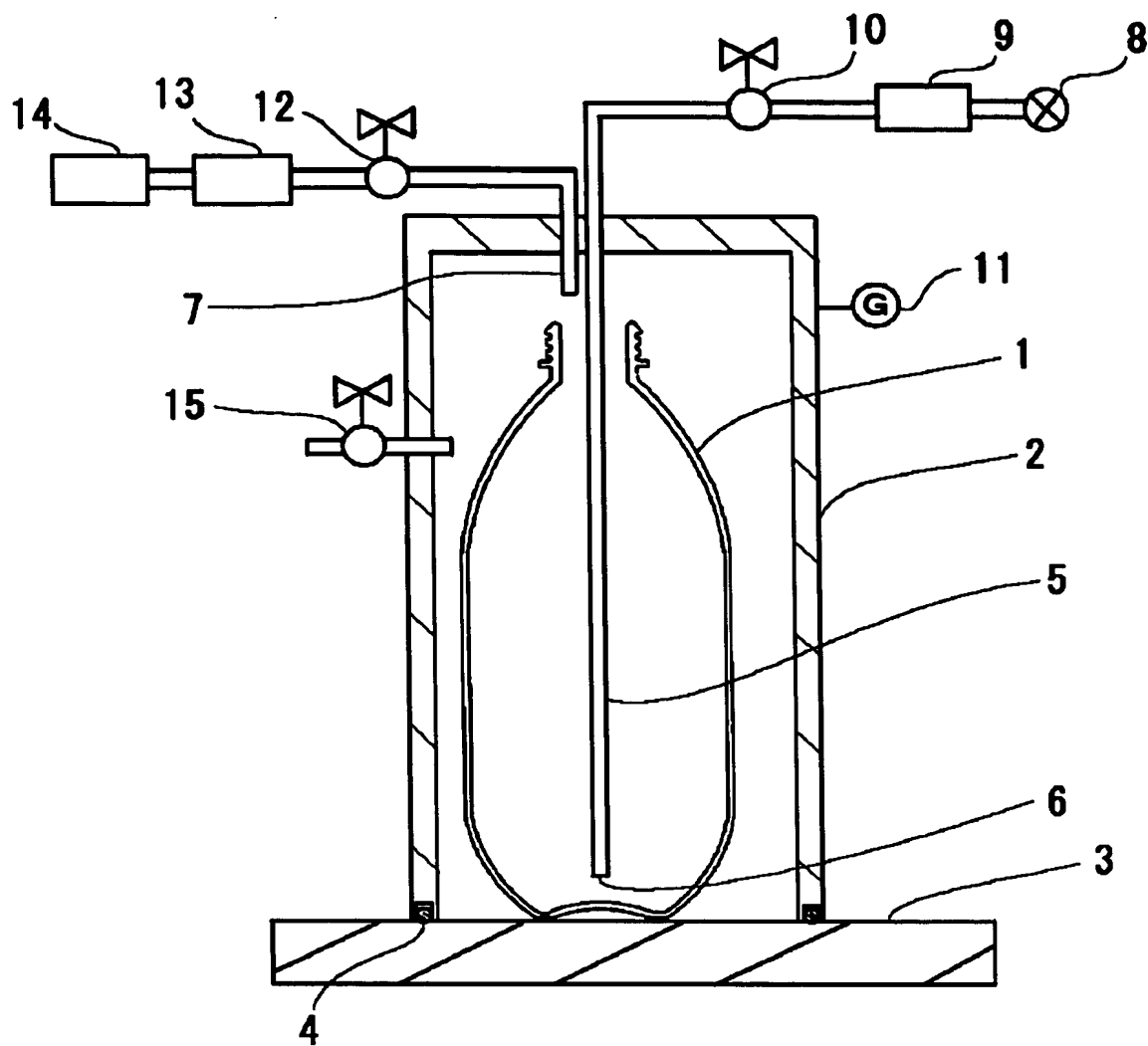
- [8] 前記プラスチック容器の内部ガスを原料ガス又は原料ガス含有ガスで置換開始する時から該プラスチック容器の内表面にガスバリア膜を成膜したのち真空開放する時まで要する時間を10秒以下とすることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

- [9] 前記乾燥ガス又は前記加熱乾燥ガスは、除湿空気、炭酸ガスまたは窒素ガスとし、いずれも露点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のガスバリア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

- [10] 前記プラスチック容器として、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート系コポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレンービニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂又はアクリロニトリルーブタジエンスチレン樹脂から成形された容器を使用することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載のガスバリア

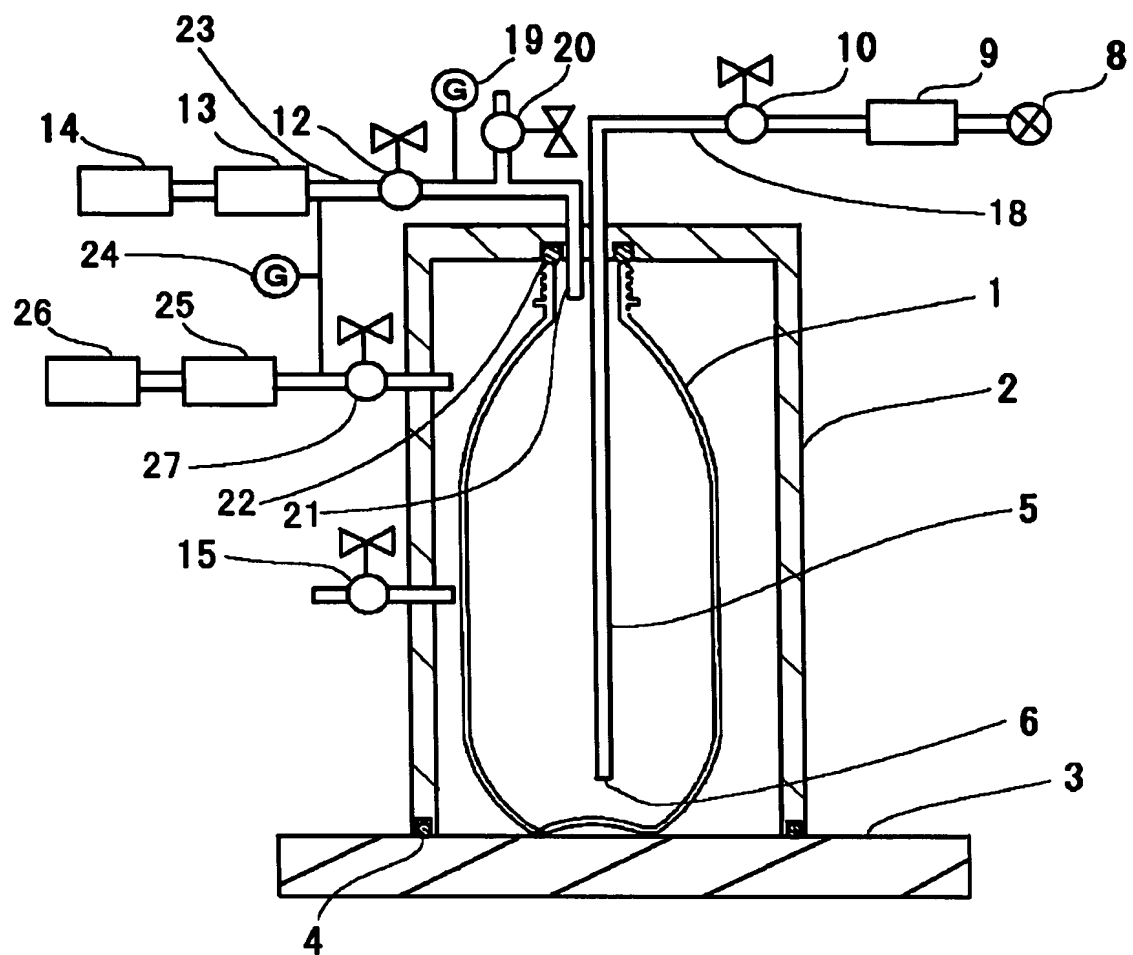
ア膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

[図1]

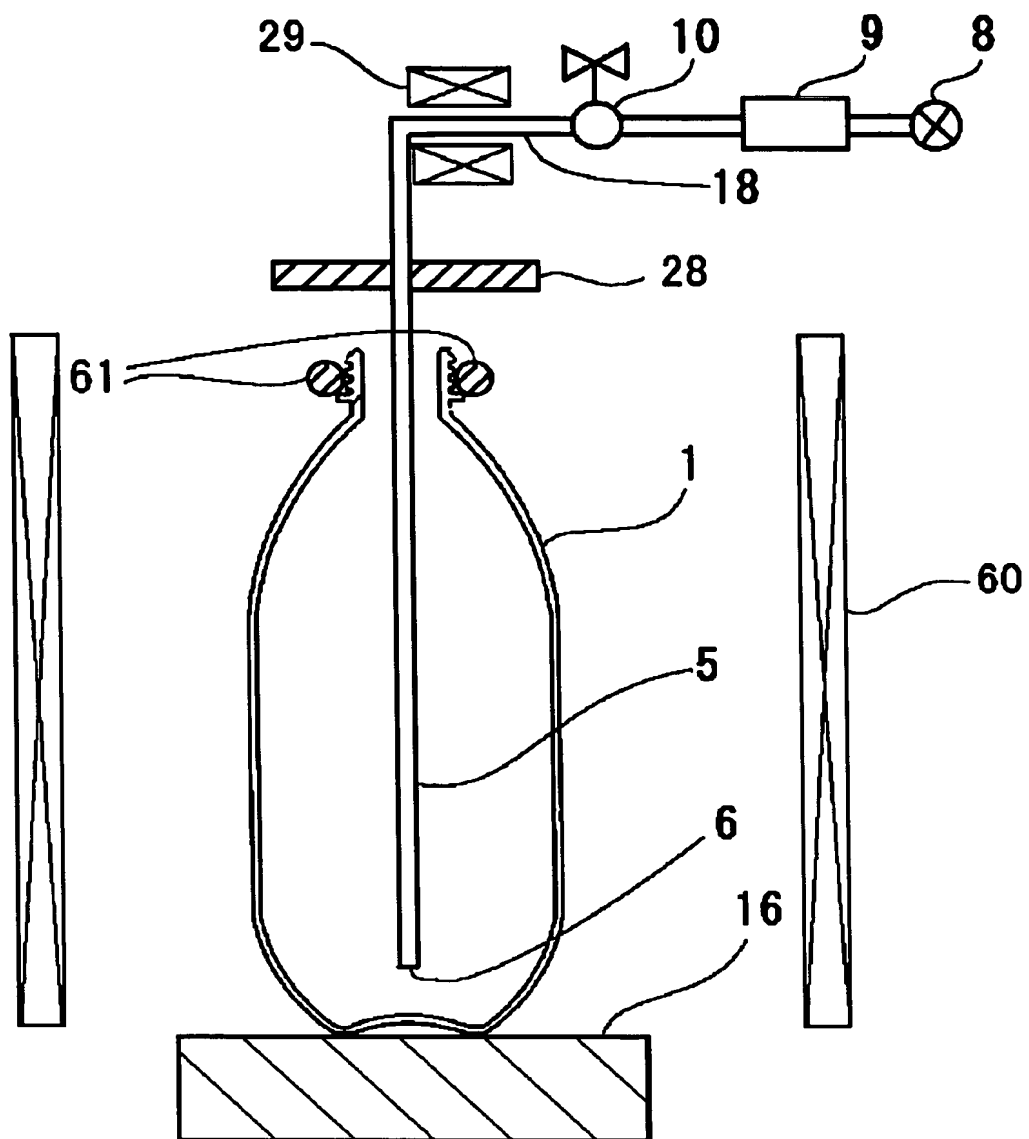




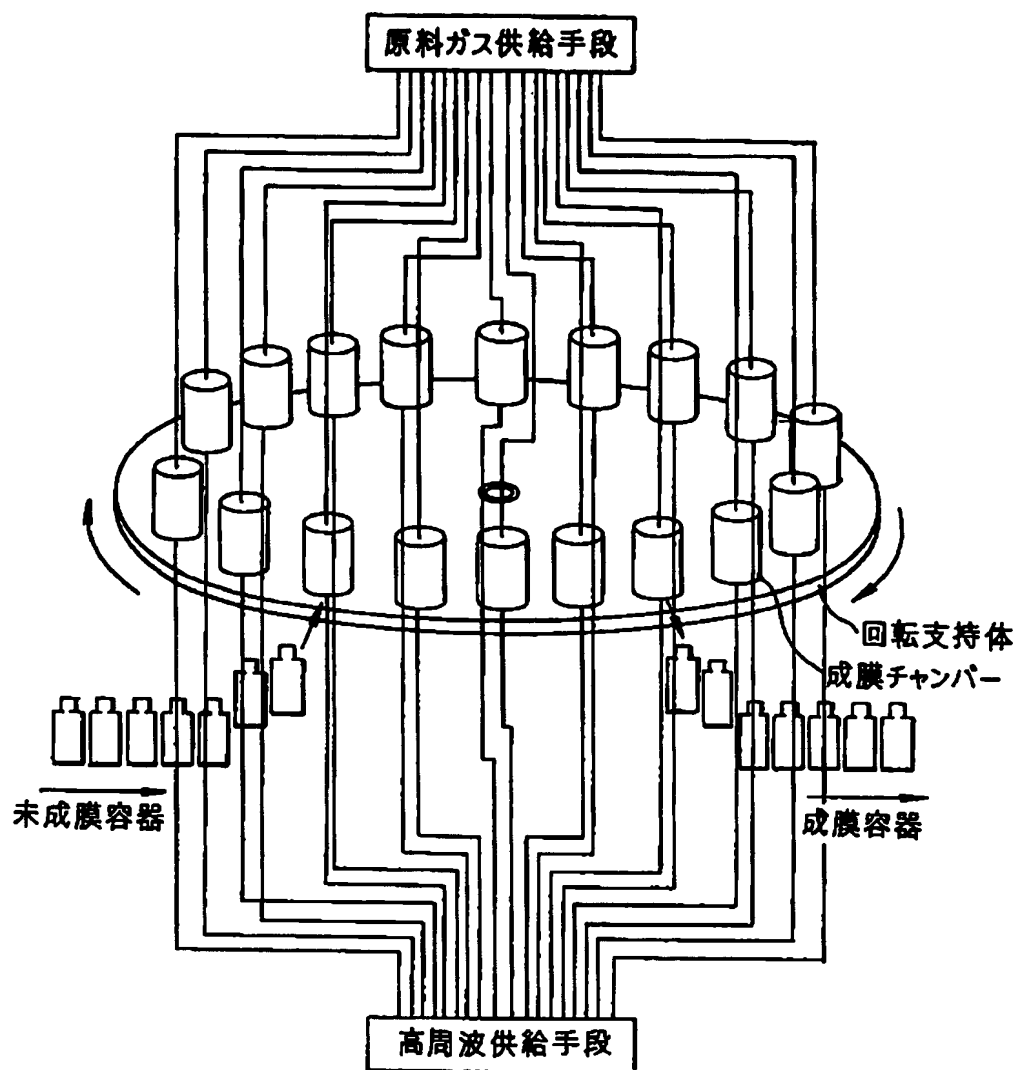
[図2]



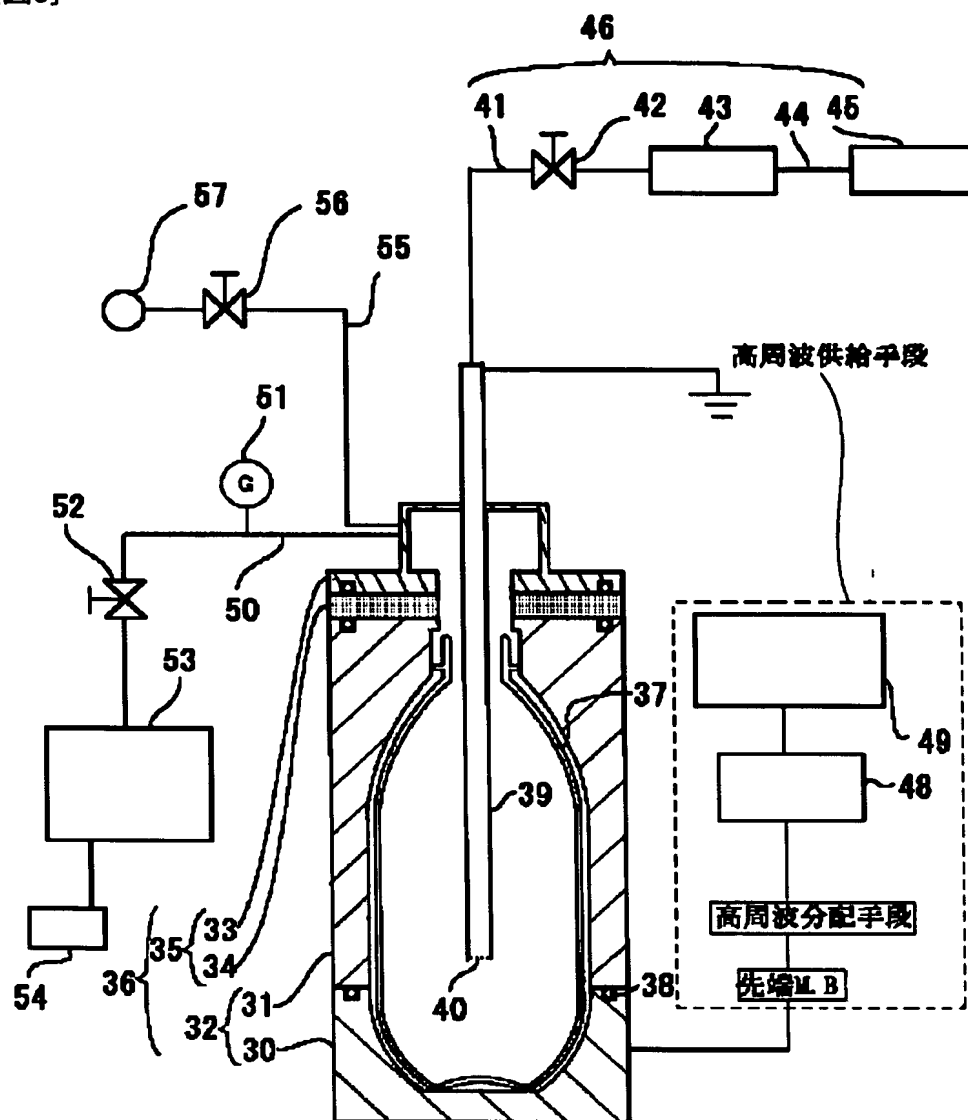
[図3]



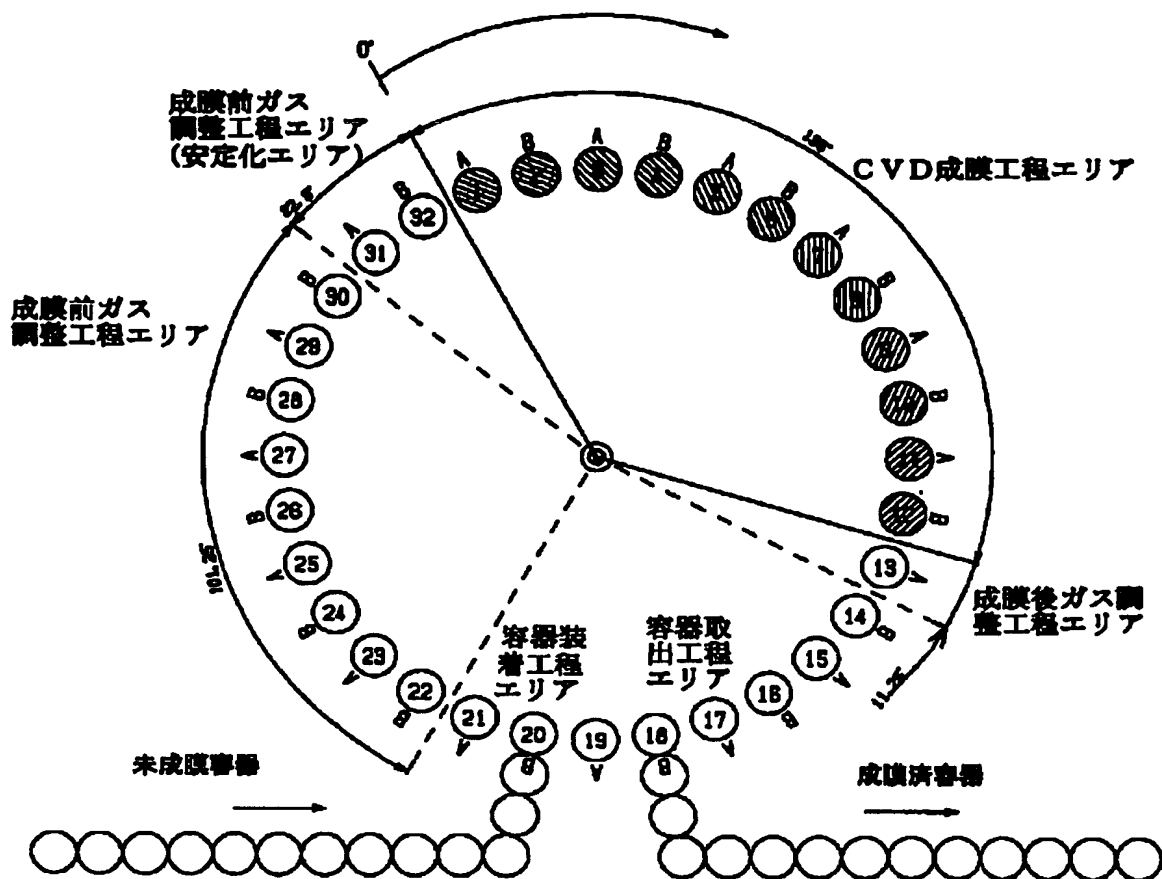
[図4]



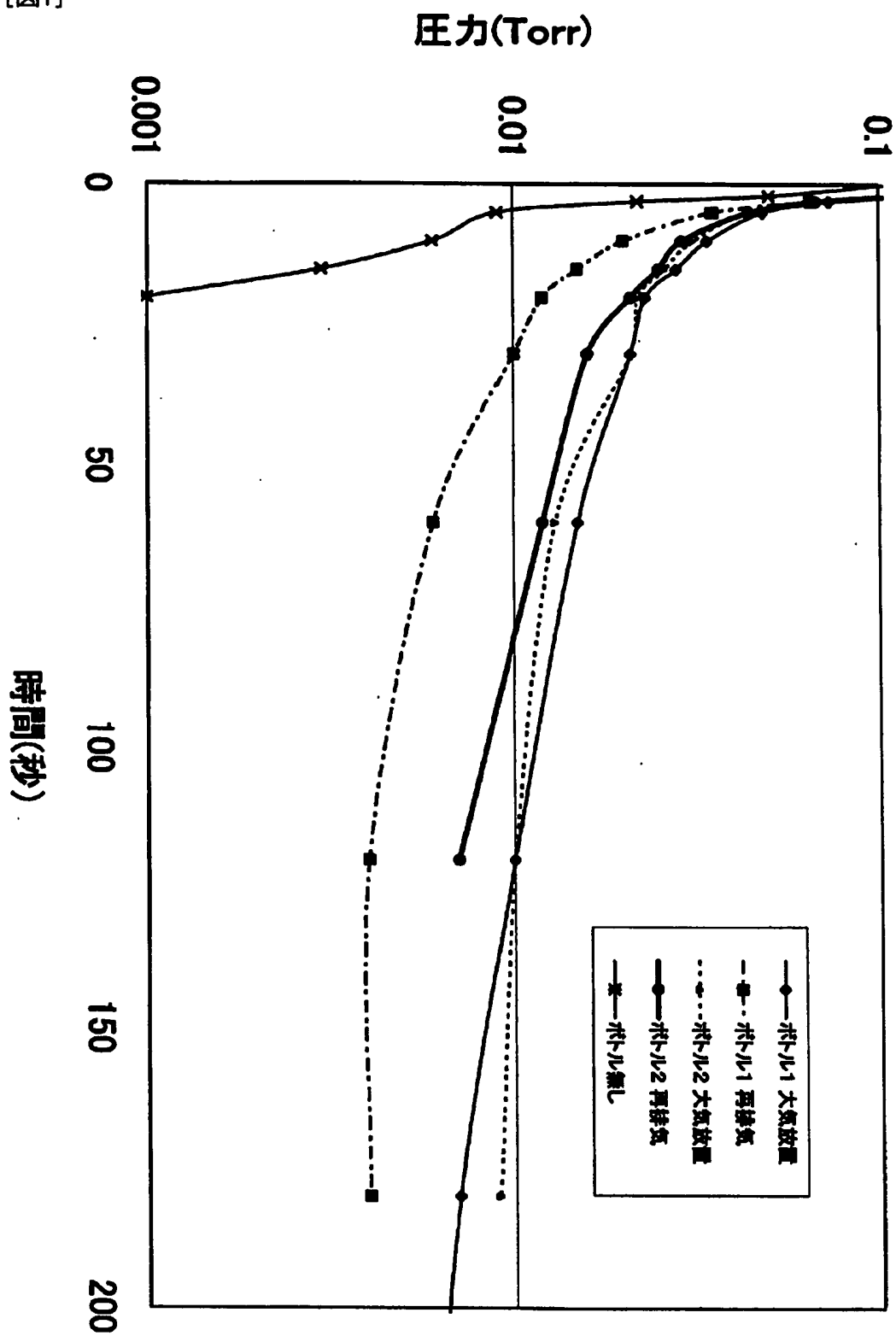
[図5]



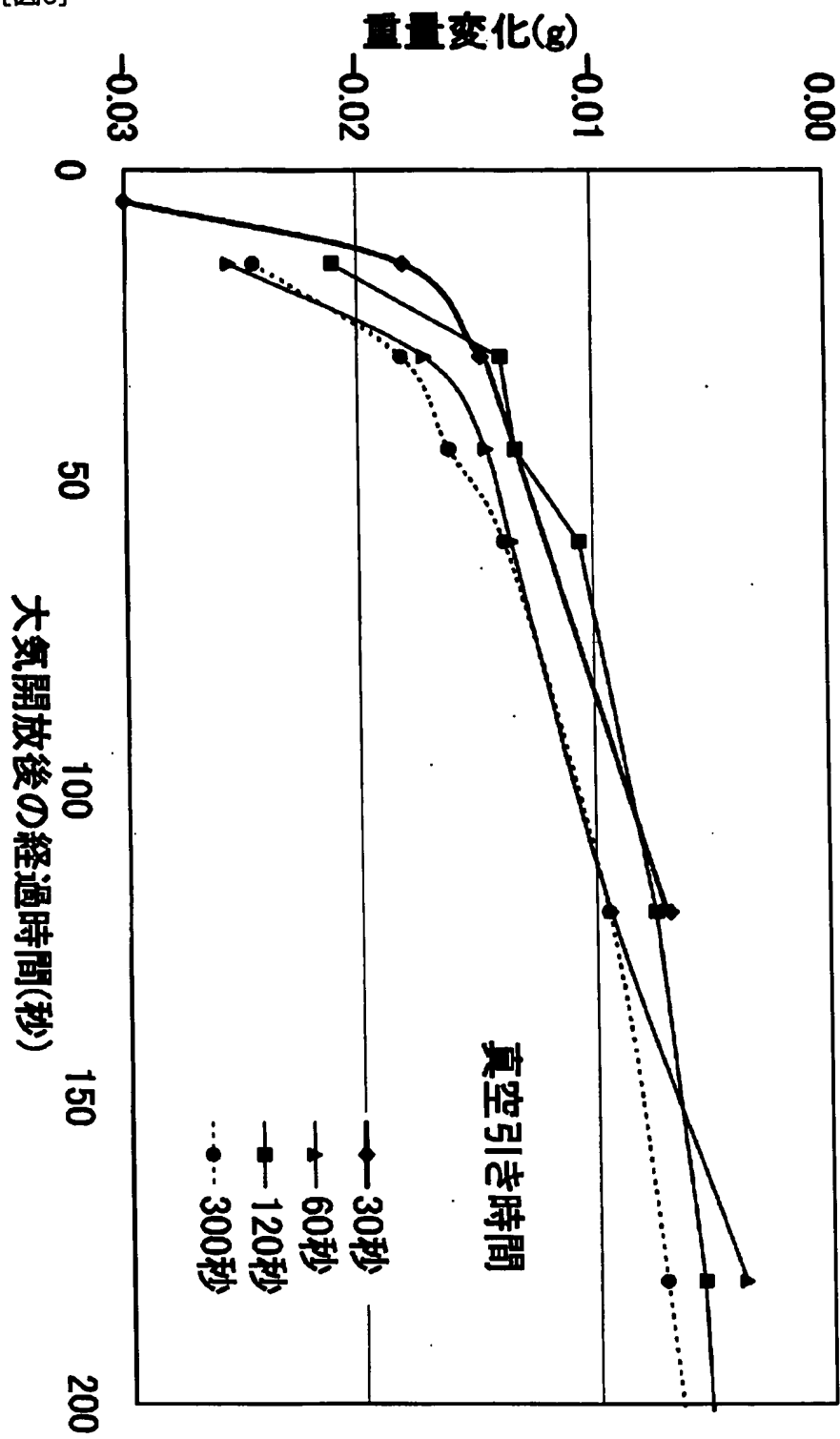
[図6]



[図7]



[図8]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010106

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/02, C23C16/509, B65D23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/00-16/56, B65D1/00-1/48, B65D23/00-25/56,  
B65D65/00-79/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-53116 A (Kirin Brewery Co., Ltd.), 27 February, 1996 (27.02.96), Full text & WO 96/05111 A1 & EP 773166 A1 & TW 316929 A & JP 2000-309324 A & EP 1254845 A2 & US 6589619 B1 & US 2003/2033143 A1 & KR 398742 B	1-10
A	JP 2000-309871 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Par. Nos. [0006], [0039]; Fig. 1 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 October, 2004 (06.10.04)

Date of mailing of the international search report 26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/JP2004/010106****C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-277417 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 October, 2001 (09.10.01), Par. Nos. [0003], [0027], [0028] (Family: none)	1-10

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/010106

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/02, C23C16/509, B65D23/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C16/00-16/56, B65D1/00-1/48, B65D23/00-25/56, B65D65/00-79/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-53116 A (麒麟麦酒株式会社) 1996.02.27 全文, & WO 96/05111 A1, & EP 773166 A1, & TW 316929 A, & JP 2000-309324 A, & EP 1254845 A2, & US 6589619 B1, & US 2003/2033143 A1, & KR 398742 B	1-10
A	JP 2000-309871 A (積水化学工業株式会社) 2000.11.07 [0006], [0039], 図1, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-277417 A (大日本印刷株式会社) 2001.10.09 [0003], [0027], [0028], (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.10.2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416